Beiträge zur Kenntniss der Imidoäther und Amidine, sowie einiger Derivate derselben.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der

Universität Rostock

vorgelegt von

Friedrich Roewer

aus **Neustrelitz.**

Druck von J. Neumann, Neudamm.

1892

Referent: Prof. Dr. Michaelis.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0079

Die Nitrile oder Cyanide sind sehr reactionsfähige Körper, welche durch verseifende Mittel z. B. Ueberhitzen mit Wasser, Kochen mit Alkalien oder Säuren in diejenigen Säuren zerfallen, aus denen sie dargestellt werden, indem die Cyangruppe in die Carboxylgruppe übergeht, und der Stickstoff als Ammoniak abgespalten wird.

$$R.CN + KOH + H_2O = R.COOK + NH_3.$$

$$R.CN + HCl + 2H_2O = R.COOH + NH_4Cl.$$

In dieser einfachen Weise darf man sich indessen die Reaction nicht verlaufend denken, vielmehr muss man sich die Wirkung der Alkalien so vorstellen, dass die Elemente des Wassers sich zunächst an das Nitril anlagern, und so die dreifache Bindung des Stickstoffs mit dem Kohlenstoff nacheinander gelöst wird, bis Sprengung des Stickstoffs vom Kohlenstoff erfolgt im Sinne folgender Gleichung:

$$R.CN + HOH = R.C(NH)(OH).$$

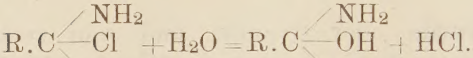
$$R.C(NH)(OH) + HOH = R.C(NH_2)(OH)(OH).$$

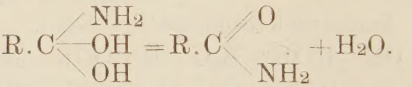
$$R.C(NH_2)(OH)(OH) + HOH = R.C(OH)(OH)(OH) + NH_3.$$

$$R.C(OH)(OH)(OH) = R.C(O)(OH) + H_2O.$$

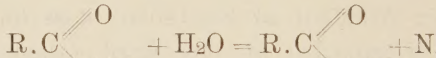
Mit wässeriger Salzsäure entstehen bei diesem Process in erster Phase Additionsproducte von Nitril und Salzsäure, und zwar zunächst Imidchloride, welche leicht durch Auf-

nahme von Salzsäure in Amidchloride übergehen. Letztere werden dann durch Wasser in die entsprechenden Säureamide übergeführt:

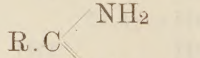




Aus den Säureamiden entstehen endlich die Säuren selbst unter Abspaltung von Ammoniak:



Da nach vorstehenden Gleichungen die Säurebildung unter Aufnahme von Wasser erfolgt, so versuchte Engler[1]) und unabhängig von ihm auch Henry,[2]) diese Reaction unter Ausschluss von Wasser vorzunehmen. Zu diesem Zwecke liessen beide Forscher gasförmige Jod- und Bromwasserstoffsäure auf Nitrile einwirken und beobachteten, dass dieselben mit Begierde 2 Mol. Brom- resp. Jodwasserstoffsäure absorbirten, und in krystallisirte Verbindungen übergingen, die man zu den Amiden gehörig aufzufassen hat, und Amidbromide bezw. Jodide genannt sind. Ihnen kommt folgende Constitution zu:



[1]) Zeitschr. f. Chem. 1867, p. 506.

[2]) Bull. soc. chim. (2) VII, p. 85.

Diese Untersuchungen bestätigende Beobachtungen machten Pinner und Klein,[1]) als sie auf eine Lösung von Benzonitril in absolutem Aether Salzsäuregas einwirken liessen.

Auch Wallach[2]) stellte Amidchloride dar, und zwar durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide, nachdem schon vorher Gerhardt[3]) in dieser Richtung Versuche angestellt hatte, aber zu keinem Abschluss gekommen war. Wallach wies hierbei nach, dass das Phosphorpentachlorid nicht wie Phosphorsäureanhydrid wasserentziehend wirkt, wie man bis dahin allgemein angenommen hatte, sondern dass es den Sauerstoff der Amide durch Chlor ersetzt, und so Amidchloride bildet. Die so entstehenden Verbindungen verlieren jedoch leicht und namentlich beim Erhitzen Salzsäure, und gehen zunächst in Producte über, die um 1 Mol. Salzsäure ärmer sind und als Imidchloride bezeichnet werden, welche ihrerseits noch 1 Mol. Salzsäure abspalten und in Nitrile übergehen. Folgende Formeln veranschaulichen den Process:

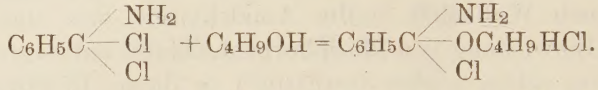
$$R.CONH_2 + PCl_5 = RCCl_2NH_2 + POCl_3.$$
$$R.CCl_2NH_2 = R.CClNH + HCl.$$
$$R.CClNH = R.CN + HCl.$$

Beckurts und Otto[4]) liessen zuerst auf ein Gemisch von Nitril und absolutem Alkohol Salzsäuregas einwirken, erhielten jedoch lediglich zusammengesetzte Aether, da sie das Reactionsproduct in Wasser gossen. Hierbei entsteht aber zunächst, wie Pinner und Klein später nachwiesen, eine Verbindung von Nitril mit Alkohol und Salzsäure. Pinner und Klein[5]) leiteten nämlich in ein gekühltes Gemisch von gleichen Molekülen Benzonitril und Isobutylalkohol trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung, und erhielten so einen eigenthümlichen Körper, dem folgende Constitution zukommt:

$$C_6H_5.C\begin{cases} NH_2 \\ OC_4H_9.HCl \\ Cl \end{cases}$$

[1]) Ber. X, p. 1891.
[2]) Annal. 184, p. 1.
[3]) Annal. 108, p. 214.
[4]) Ber. IX, p. 1590.
[5]) Ber. X, p. 1890.

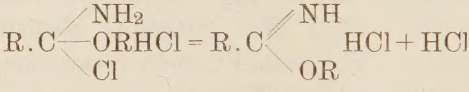
Diesen Körper kann man sich auch durch Einwirkung von Alkohol auf das Amidchlorid nach folgender Gleichung entstanden denken:



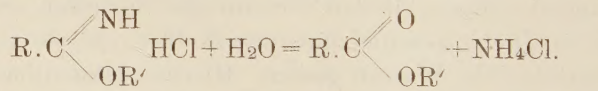
und daher bezeichnete Pinner ihn auch als Phenylchloramidoisobutyläther.

Pinner, der diese Reaction nun eingehend studirte, wies in zahlreichen Arbeiten nach, dass diese Reaction einer allgemeinen Anwendung fähig sei.

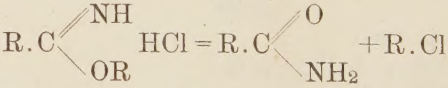
Die salzsauren Chloramidoäther verhalten sich nun ähnlich wie die oben erwähnten Amidchloride, indem sie leicht 1 Mol. Salzsäure abspalten und in die salzsauren Salze der Imidoäther übergehen:



Auf Zusatz von Wasser gehen die salzsauren Imidoäther in Ammoniak und ihnen entsprechende Ester über, welche Beckurts und Otto bei ihren Versuchen erhalten hatten, so dass die Reaction in folgender Weise verlaufend gedacht werden kann:

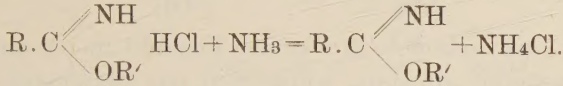


Die freien Imidoäther sind nur in ziemlich kleiner Zahl bekannt. Sie sind schwache Basen, die entweder unzersetzt destilliren, wie z. B. die Imidoäther der niederen Fettsäuren, oder in Nitril und Alkohol zerfallen, wie die Imidoäther der aromatischen Säuren, oder endlich durch complexere Zersetzung in das Säureamid übergehen, während die salzsauren Imidoäther sämmtlich beim Erwärmen in Amid und Alkylchlorid gespalten werden:

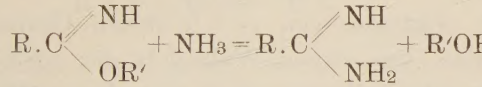


Die salzsauren Imidoäther erleiden nun verschiedene bemerkenswerthe Umwandelungen.

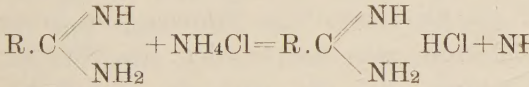
Durch überschüssiges alkoholisches Ammoniak werden die Imidoäther in Amidine verwandelt, und zwar geht diese Reaction in mehreren Phasen vor sich. Zunächst bildet sich beim Eintragen von salzsaurem Imidoäther in absolut alkoholisches Ammoniak freier Imidoäther und Salmiak:



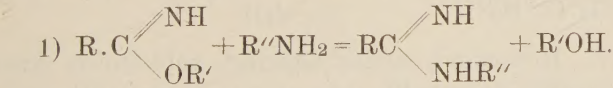
Durch weitere Einwirkung des Ammoniaks auf den freien Imidoäther wird die Oxalkylgruppe abgespalten und durch die Amidgruppe ersetzt und so freies Amidin und Alkohol gebildet:

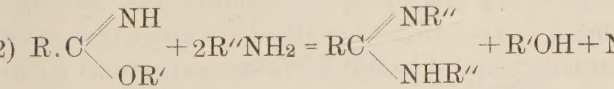


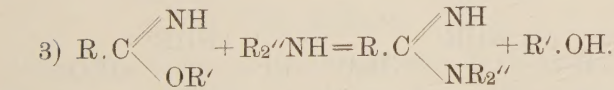
Das freie Amidin ist aber eine sehr starke Base und zersetzt als solche den Salmiak und bildet das salzsaure Salz des Amidins und freies Ammoniak:



Primäre Aminbasen geben mit den salzsauren Imidoäthern entweder monoalkylirte oder symmetrisch dialkylirte Amidine; secundäre Aminbasen erzeugen bei gleicher Reaction unsymmetrisch substituirte dialkylirte Amidine.

1) 

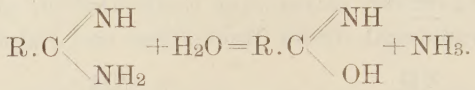
2) 

3) 

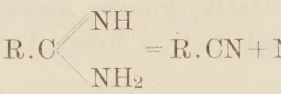
Tertiäre Aminbasen wirken nicht auf die Imidoäther ein.

Während sowohl die Salze der nicht substituirten als auch der substituirten Amidine sehr beständig sind, sind die

nicht substituirten freien Amidine sehr zersetzlich, spalten z. B. bei Gegenwart von Wasser leicht Ammoniak ab und gehen in das betreffende Säureamid über:

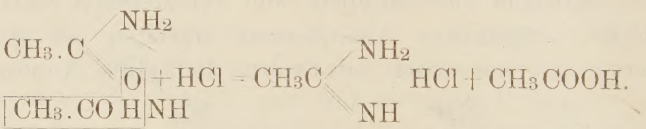


Aber auch schon in trockenem Zustand findet eine ähnliche Zersetzung oft statt, wobei sich das betreffende Nitril bezw. dessen Polymeres und Ammoniak bildet:



Amidine sind nun von verschiedenen Chemikern dargestellt worden, von denen Wallach[1]) der erste war, der eine allgemeine Darstellungsmethode derselben auffand, indem er Aminbasen auf Amidchloride einwirken liess. Er war es auch, der dieser Körperklasse den Namen „Amidine“ gab.

Der erste Repräsentant dieser Körperklasse ist aber im Jahre 1857 von Strecker[2]) beim Erhitzen von Acetamid und trockener Salzsäure gewonnen worden, den Strecker damals Acediamin nannte, und der jetzt als Acetamidin zu bezeichnen wäre.



A. W. Hofmann[3]) stellte zweifach substituirte Amidine durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Gemenge von Säureamiden bezw. ihrer Anilide und Aminen dar, wobei das Phosphortrichlorid lediglich Wasser entziehend zu wirken scheint.

[1]) Annal. 184, p. 121.

[2]) Annal. 103, p. 326.

[3]) Zeitschr. f. Chemie 1866, p. 161.

Bernthsen[1]) ist es gelungen, aus Thiamiden und Isothiamiden durch Behandeln mit Ammoniak oder primären oder secundären Aminen Amidine darzustellen:

$$R.C\begin{matrix}\diagup S\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + NH_3 = RC\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + H_2S.$$

$$RC\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown SR'\end{matrix} + NH_3 = R.C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + R'SH.$$

Auch aus Nitrilen durch Erhitzen derselben mit primären oder secundären salzsauren Aminen erhielt Bernthsen Amidine:

$$R.CN + NH_2R' = R.C\begin{matrix}NH\\ NHR'.\end{matrix}$$

Hydrazine wirken auf die salzsauren Imidoäther wie die primären Aminbasen. Der Reactionsmechanismus des von Pinner[2]) mit Benzimidoäther und Phenylhydrazin angestellten Versuches verläuft in 2 Phasen. Zuerst wird die leicht bewegliche Imidogruppe durch den Aminrest ausgetauscht, und dann erst die Oxyäthylgruppe durch ein zweites einwerthiges Aminradical verdrängt:

$$1)\quad C_6H_5C\begin{matrix}NH\\ OC_2H_5\end{matrix}HCl + C_6H_5NH.NH_2 =$$

$$C_6H_5C\begin{matrix}N.NHC_6H_5\\ OC_2H_5\end{matrix} + NH_4Cl.$$

$$2)\quad C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N.NHC_6H_5\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + C_6H_5NH.NH_2 =$$

$$C_6H_5.C\begin{matrix}N.NHC_6H_5\\ \diagdown NH.NHC_6H_5\end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Diese Verbindungen erhielten von Pinner den Namen „Azidine“, und der oben erwähnte Körper ist daher Benzenyldiphenylazidin bezeichnet worden.

---

[1]) Annal. 184, p. 321.

[2]) Ber. XVII, p. 183.

Ebenso liess Pinner[1]) Hydroxylamin auf die Imidoäther einwirken, und bekam durch Umwandlung der Imidogruppe in die Oximidogruppe die Oximidoäther, welche mit den Hydroxamsäuren, die Lossen[2]) darstellte, identisch sind.

$$R.C\begin{matrix}NH\\OC_2H_5\end{matrix} + NH_2OH = RC\begin{matrix}NOH\\OC_2H_5\end{matrix} + NH_3.$$

Im weiteren Verlauf der Arbeiten studirte Pinner die aus den Imidoäthern durch Ammoniak entstandenen Amidine in ihrem Verhalten gegen verschiedene Reagentien. So stellte er durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Amidine die Oxamidine dar von der Zusammensetzung:

$$R.C\begin{matrix}NOH\\NH_2,\end{matrix}$$

welche identisch sind mit den Additionsproducten von Hydroxylamin und Nitrilen, die Tiemann[3]) dargestellt und Amidoxime benannt hat.

Essigsäureanhydrid erzeugt aus den Amidinen verschiedene Producte. Einfach acetylirt wird nur das Formamidin,[4]) d. h. dasselbe tauscht zwei Wasserstoffatome gegen zwei Acetylreste aus unter Bildung von Diacetylformamidin:

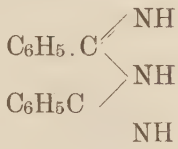
$$HC\begin{matrix}NC_2H_3O\\NHC_2H_3O.\end{matrix}$$

Aber schon bei Acetamidin und namentlich bei den höheren Amidinen verläuft die Reaction nicht mehr glatt, sondern das Essigsäureanhydrid wirkt hier Ammoniak abspaltend unter Bildung von eigenthümlichen Condensationsproducten, deren Constitution nur zum Theil festgestellt ist. Aus Capronamidin[5]) z. B. bildet sich durch Abspaltung von 1 Mol. Ammoniak aus 1 Mol. Amidin das Nitril zurück. Benzamidin und Essigsäureanhydrid[6]) hingegen

---

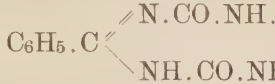
[1]) Ber. XVII, p. 185.
[2]) Ber. XVII, p. 1587.
[3]) Ber. XVII, p. 128.
[4]) Ber. XVII, p. 185.
[5]) Ber. XVII, p. 175.
[6]) Ber. XVI, p. 1659; Ber. XVII, p. 2512.

geben unter Austritt von Ammoniak das Dibenzimidin, dem die Constitution:

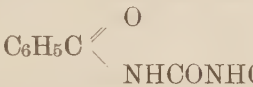


zukommt.

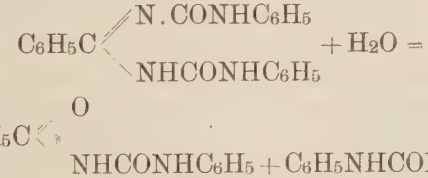
Phenylisocyanat wirkt auf die Amidine unter Bildung von Diureïden, indem sich 2 Mol. Phenylisocyanat an das Amidin anlagern. Pinner[1]) erhielt aus Benzamidin und Phenylisocyanat das Benzenyldiureïd von der Formel:



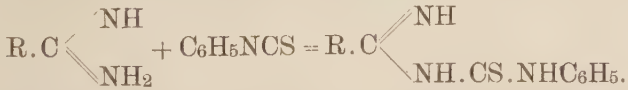
Durch Umkrystallisation dieses Diureïds aus heißem Eisessig wurde Benzoylphenylharnstoff erhalten:



Die Entstehung dieses Körpers findet ihre Erklärung, wenn man unter Berücksichtigung der leichten Abspaltbarkeit der Imidogruppe in den Amidinen annimmt, dass 1 Mol. Diureïd 1 Mol. Wasser aufnimmt.



Phenylsenföl[2]) verbindet sich zu einem Molekül mit den Amidinen und erzeugt Thioharnstoffe:

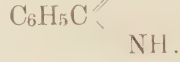


Mit Diazoverbindungen[3]) vereinigen sich die Amidine in einfachem Verhältniss zu gemischten Diazokörpern.

---

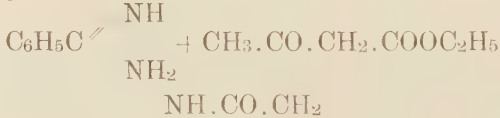
[1]) Ber. XXII, p. 1608.
[2]) Ber. XXII. p. 1609.
[3]) Ber. XXII, p. 1609.

Als Repräsentant dieser Körperklasse ist das Diazobenzolbenzamidin dargestellt worden.

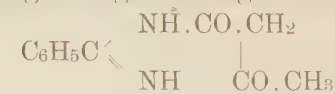


Acetessigester und seine Homologen, ja sogar alle β Ketonsäureester liefern mit den Amidinen eine eigenthümliche Klasse von Körpern, welche Pyrimidine genannt worden sind.

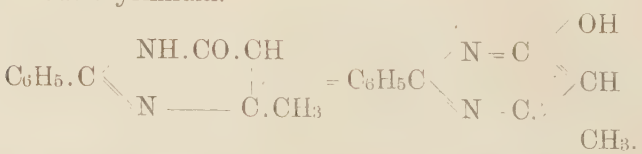
Pinner[1]) studierte zuerst die Wechselwirkung zwischen Benzamidin und Acetessigester, und verläuft diese Reaction nach seiner Ansicht in mehreren Phasen. Zunächst bildet sich unter Abspaltung von Alkohol ein Amidid nach folgender Gleichung.



Darauf findet zwischen der Imidgruppe und dem Ketocarbonyl Bindung und gleichzeitig Wasserabspaltung statt.



Durch intramolekulare Umlagerung entsteht hieraus endlich das Pyrimidin.



Durch vorliegende Arbeit suchte ich einen Beitrag zur Kenntniss der Imidoäther und Amidine, sowie deren Derivate zu liefern, und habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Pinner das Stearonitril und Campholennitril nach dieser Richtung hin untersucht.

[1]) Ber. XVII, p. 2519, XVIII, p. 759, 2845; XXII, p. 470.

Experimenteller Theil.

Stearonitril.

$C_{17}H_{35}CN$.

Von der Firma Motard & Co. in Berlin waren Herrn Professor Dr. A. Pinner einige Kilogramm vorzügliches Stearin zur Verfügung gestellt worden. Dasselbe wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, und nach den Angaben von Krafft und Stauffer[1]) zunächst durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in das Stearylchlorid übergeführt, und das Chlorid durch Einträufeln in starke wässerige Ammoniakflüssigkeit in das Amid verwandelt. Das so erhaltene Stearamid wurde dann mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentoxyd gemischst und im Vacuum destillirt. Das Destillationsproduct wurde aus Alkohol umkrystallisirt, und so ein Nitril erhalten, das bei 41° schmolz.

Analyse:

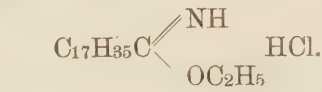
0,2286 g Subst. gaben 0,681 g CO_2 = 0,18572 g C = 81,25 % C und 0,2764 g H_2O = 0,030711 g H = 13,44 % H.

Formel: $C_{17}H_{35}CN$.

	Theorie:	Versuch:
C_{18}	= 216 = 81,51 %	81,25
H_{35}	= 35 = 13,21 %	13,44
N	= 14 = 5,28 %	—
	265 . 100,00 %	

[1]) Ber. XV, p. 1730.

Salzsaurer Stearimidoäthyläther.



Um von dem Stearonitril zum salzsauren Imidoäther zu gelangen, wurde dasselbe zunächst in absolutem Aether gelöst, eine dem Molekül des Nitrils entsprechende Menge absoluten Alkohols zugefügt und in diese Mischung unter guter Kühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Die leicht bewegliche Mischung hatte sich während des Einleitens der Salzsäure fast gar nicht verändert — sie war nur ganz wenig dickflüssiger geworden — begann aber in gut verschlossener Flasche bei Seite gestellt, nach ungefähr 8 Stunden zu krystallisiren. Am nächsten Tage war die Krystallisation beendet, und die Masse vollkommen fest geworden. Der erstarrte Krystallbrei wurde einige Tage in einem Trockenraum über Schwefelsäure und Aetznatron aufbewahrt und so vollständig von anhängender Salzsäure befreit.

Da das Salz wegen seiner Zersetzlichkeit keiner Reinigung unterworfen werden konnte, so wurde es ohne Weiteres analysiert.

Analyse:

1) 0,182 g Subst. gaben 0,4602 g CO_2 = 0,1255 g C = 68,96 % C und 0,2034 g H_2O = 0,0226 g H = 12,41 % H.

2) 0,2480 g Subst. verbrauchten bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung 7,3 ccm = 0,025915 g Cl. = 10,44 % Cl.

Formel: $C_{20}H_{42}ONCl$.

	Theorie:	Versuch: I.	Versuch: II.
C_{20}	= 240 = 69,07 %	68,96	—
H_{42}	= 42 = 12,09 %	12,41	—
O	= 16 = 4,60 %	—	—
N	= 14 = 4,03 %	—	—
Cl	= 35,5 = 10,21 %	—	10,44
	347,5 100,00 %.		

Obige Analyse zeigte, dass das gewünschte Hydrochlorid des Imidoäthyläthers der Stearinsäure vorlag. Die Reaction verläuft also auch hier in der bekannten Weise:

$$C_{17}H_{35}CN + C_2H_5OH + HCl =$$

$$C_{17}H_{35}C\begin{matrix}\diagup NH \\ \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} HCl.$$

Der salzsaure Stearimidoäthyläther stellt drusenförmige kleine Blättchen dar, die sich leicht in Alkohol, Chloroform und warmem Benzol lösen, dagegen in Aether und Benzin unlöslich sind. Auch in Wasser ist das Salz unlöslich, wird aber dadurch allmählich zersetzt. Erwärmt schmilzt es bei 85° unter gleichzeitiger Zersetzung in Chloräthyl und Stearamid.

$$C_{17}H_{35}C\begin{matrix}\diagup NH \\ \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} HCl = C_{17}H_{35}CONH_2 + C_2H_5Cl.$$

Salzsaures Stearamidin.

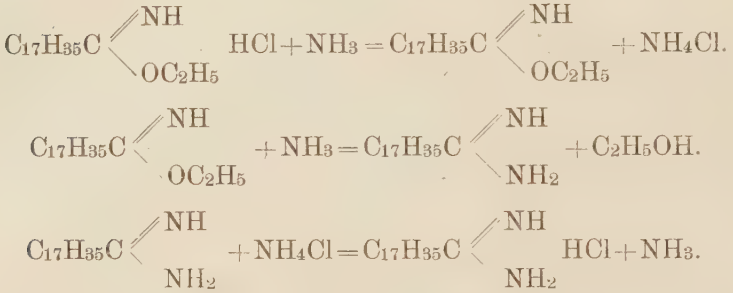
$$C_{17}H_{35}C\begin{matrix}\diagup NH \\ \\ \diagdown NH_2\end{matrix} HCl.$$

Zur Herstellung des salzsauren Stearamidins wurde der fein zerriebene salzsaure Stearimidoäthyläther in eine Lösung von absolut alkoholischem Ammoniak in kleinen Portionen eingetragen und zugleich dafür gesorgt, dass keine Erwärmung bei der Operation eintrat. Der Imidoäther löste sich hierbei allmählich auf, und es blieb nur ein Rückstand von Salmiak. Zur Vollendung der Reaction wurde das Gemisch 8 Tage in verschlossener Flasche bei Seite gestellt, wobei zu beobachten war, dass der Salmiak sich mehr und mehr löste, ganz verschwand er jedoch nicht. Die Lösung wurde dann filtrirt, der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, und die concentrirte Lösung im Luftpumpenexsiccator über Schwefelsäure zur Trockene gebracht.

Die Bildung des Amidins durchläuft drei Phasen. Zunächst bildet sich durch Einwirkung des Ammoniaks auf den salzsauren Imidoäther der freie Imidoäther und Salmiak,

dann wirkt ein zweites Molekül Ammoniak auf den freien Imidoäther und bildet freies Amidin und Alkohol, und schliesslich zersetzt das freie Amidin das Chlorammonium in Ammoniak und Salzsäure und geht selbst dabei in salzsaures Amidin über.

Nachstehende Gleichungen erklären die Reaction:



Um das salzsaure Amidin von den letzten Resten Salmiak zu befreien, wurde versucht, es mit Wasser zu waschen, doch musste diese Methode aufgegeben werden, da das Amidin dabei gallertig wurde und absolut nicht filtrirte. Es wurde daher mit kaltem absoluten Alkohol so oft ausgezogen, bis der Rückstand sich als Salmiak erwies. Die vereinigten Auszüge wurden nach dem Abdestilliren des grössten Theils des Alkohols im Vacuum zur Trockene gebracht. Das jetzt erhaltene Product der Analyse unterworfen gab folgende Zahlen.

Analyse:

1) 0,2264 g Subst. brauchten 7,3 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung = 0,025915 g Cl. = 11,42 % Cl.

2) 0,1698 g Subst. brauchten 5,4 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung = 0,01917 g Cl. = 11,29 % Cl.

3) 0,2026 g Subst. gaben bei t = 14° B = 765 mm 16,4 ccm N = 0,018425 g N = 9,1 % N.

4) 0,2134 g Subst. gaben 0,5291 g CO_2 = 0,1443 g C. = 67,62 % C und 0,245 g H_2O = 0,02722 g H = 12,75 % H.

Formel: $C_{18}H_{39}N_2Cl$.

Theorie:		Versuch:			
		I	II	III	IV
$C_{18} = 216 = 67{,}81\ \%$		—	—	—	67,62
$H_{39} = 39 = 12{,}24\ \%$		—	—	—	12,74
$N_2 = 28 = 8{,}80\ \%$		—	—	9,10	—
$Cl = 35{,}5 = 11{,}15\ \%$		11,42	11,29	—	—
318,5	100,00 %.				

Das salzsaure Stearamidin schmilzt bei 225 °, ist in Aether, Ligroin und Wasser unlöslich, dagegen wird es von Alkohol leicht gelöst. In warmem Chloroform und Benzol ist es auch löslich, scheidet sich jedoch beim Erkalten aus beiden Lösungsmitteln gallertartig aus.

Platindoppelsalz des Stearamidins.

Das Platindoppelsalz wurde aus concentrirten alkoholischen Lösungen ausgefällt, und stellt gelbe krystallinische Blättchen dar, die in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind. Die Analyse ergab, dass das erhaltene Doppelsalz eine abweichende Zusammensetzung von der allgemeinen der Platindoppelsalze der Amidine hatte.

Analyse:

1) 0,1716 g Subst. gaben 0,246 g CO_2 = 0,06709 g C. = 39.09 % C und 0,1135 g H_2O = 0,012611 g H = 7,34 % H.
2) 0,2234 g Subst. hinterliessen beim Glühen 0,0514 g Pt. = 23,14 % Pt.
3) 0,118 g Subst. gaben 0,1228 AgCl = 25,61 % Cl.

Theorie:		Versuch:		
		I	II	III
$C_{54} = 648 = 38{,}95\ \%$		39,09	—	—
$H_{118} = 118 = 7{,}10\ \%$		7,34	—	—
$N_6 = 84 = 5{,}04\ \%$		—	—	—
$Cl_{12} = 426 = 25{,}61\ \%$		—	—	25,61
$Pt_2 = 388 = 23{,}30\ \%$		—	23,14	—
1664	= 100,00 %.			

Aus diesen Zahlen lässt sich die Zusammensetzung des Doppelsalzes $C_{54}H_{118}N_6Cl_{12}Pt_2$ berechnen, d. h. als eine Verbindung von $(C_{18}H_{38}N_2HCl)_2\ PtCl_4 + C_{18}H_{38}N_2 2HClPtCl_4 = C_{54}H_{118}N_6Cl_4(PtCl_4)_2$.

Salpetersaures Stearamidin.

$$C_{17}H_{35}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix}\quad HNO_3.$$

Bringt man molekulare Mengen Stearamidinhydrochlorid und Silbernitrat zusammen in concentrirten alkoholischen Lösungen, filtrirt das entstandene Chlorsilber ab, und verdunstet das Filtrat im Vacuum, so erhält man einen krystallinischen Rückstand, das gewünschte Nitrat. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurde dasselbe in atlasglänzenden, zarten Blättchen erhalten.

Analyse:

1) 0,199 g Subst. gaben 0,4532 g CO_2 = 0,1236 g C = 62,11 % C und 0,2064 g H_2O = 0,022933 g H = 11,52 % H.
2) 0,1756 g Subst. gaben bei t = 23 ° B = 760 mm 19,2 ccm N = 0,02164 g N = 12,32 % N.

Formel: $C_{18}H_{39}N_3O_3$.

Theorie:			Versuch: I	Versuch: II
C_{18} =	216 =	62,60 %	62,11	—
H_{39} =	39 =	11,31 %	11,52	—
N_3 =	42 =	12,18 %	—	12,32
O_3 =	48 =	13,91 %	—	—
	345 =	100,00 %.		

Das Nitrat ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, dagegen in Wasser und Aether unlöslich. Es schmilzt bei 165 °.

Freies Stearamidin.

$$C_{17}H_{35}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH_2.\end{matrix}$$

Zur Gewinnung des freien Amidins wurde eine concentrirte alkoholische Lösung des salzsauren Stearamidins mit verdünnter Natronlauge im Ueberschuss versetzt, wobei sich das freie Amidin abschied und mit Aether aus der Mischung ausgeschüttelt werden konnte. Die ätherische Lösung wurde abgedunstet, der Trockenrückstand noch

einmal mit absolutem Aether-Alkohol aufgenommen und abermals zur Trockene gebracht. Eine Stickstoffbestimmung, die hier massgebend ist, bewies, dass das freie Amidin vorlag.

Analyse:

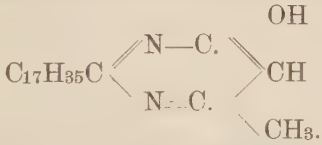
0,1754 g Subst. gaben bei t = 19° B = 758 mm 15 ccm N = 0,017199 g N = 9,81 % N.

Formel: $C_{18}H_{38}N_2$.

	Theorie:	Versuch:
C_{18} =	216 = 76,60 %	—
H_{38} =	38 = 13,48 %	—
N_2 =	28 = 9,92 %	9,81
	282 . 100,00 %.	

Das freie Amidin schmilzt bei 85° und zersetzt sich zugleich unter Entwickelung eines intensiven Ammoniakgeruches. In Wasser ist es unlöslich, in kaltem Aether und Benzol schwer löslich, beide Lösungsmittel lösen es dagegen bei etwas höherer Temperatur leicht; von Chloroform und Alkohol wird es leicht aufgenommen, die Lösungen reagiren stark alkalisch.

Heptadecylmethyloxypyrimidin.



In einer concentrirten alkoholischen Lösung von salzsaurem Stearamidin wurde die Base durch eine äquivalente Menge 10prozentiger Natronlauge in Freiheit gesetzt, das ausgeschiedene Kochsalz abfiltrirt, und dem Filtrat ein berechnetes Quantum Acetessigester zugefügt. Aus dieser Lösung begann nach Verlauf mehrerer Tage die Ausscheidung eines warzenförmigen Körpers, die nach acht bis zehn Tagen beendet erschien. Die Ausscheidung wurde dann von der Mutterlauge getrennt und mit verdünntem Alkohol gewaschen. Durch Umkrystallisation des erhaltenen Körpers aus absolutem Alkohol gereinigt, wurde er durch die Analyse als das erwartete Heptadecylmethyloxypyrimidin constatirt.

Analyse:

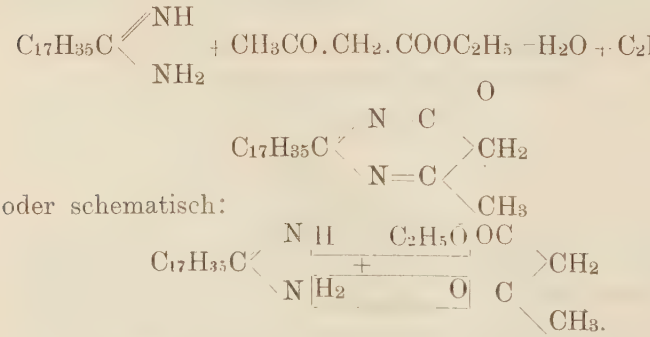
1) 0,1688 g Subst. gaben 0,4696 g CO_2 0,12807 g C = 75,87 % C. und 0,181 g H_2O = 0,02011 g H = 11,91 % H.
2) 0,1716 g Subst. gaben bei t = 16 ° B = 751 mm 12,2 ccm N = 0,014053 g N = 8,18 % N.

Formel: $C_{22}H_{40}N_2O$.

	Theorie:	Versuch: I	Versuch: II
C_{22}	= 264 = 75,87 %	75,87	—
H_{40}	= 40 = 11,50 %	11,91	—
N_2	= 28 = 8,04 %	—	8,18
O	= 16 = 4,59 %	—	—
	348 . 100,00 %.		

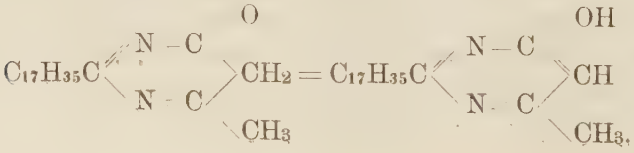
Das Heptadecylmethyloxypyrimidin schmilzt bei 93° und stellt weisse, geruchlose zarte Nädelchen dar. Es löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Pyridin und Aether, nicht in Wasser.

Der chemische Prozess lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

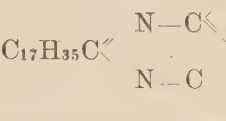


oder schematisch:

Der Acetessigester reagiert also hier in der Weise, dass unter Austritt von einem Molekül Wasser und Alkohol sich je ein Molekül Acetessigester und Stearamidin zusammenlagert. Aus dem entstandenen Product bildet sich dann durch intramolekulare Umlagerung ein Körper, der die Hydroxylgruppe enthält, ein Oxypyrimidin.



Heptadecylphenyloxypyrimidin.



Unter denselben Bedingungen wie bei der vorhergehenden Reaction wurde statt des Acetessigesters Benzoylessigester in Anwendung gebracht. Der Vorgang war dem vorher beschriebenen ganz ähnlich, es entstand wiederum eine warzenförmige Ausscheidung, die durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rein erhalten wurde. Die Verbindung bildet kleine, sternförmig gruppirte Nadeln, die bei 119° schmelzen, ist in Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, und Aceton leicht löslich, in Wasser unlöslich.

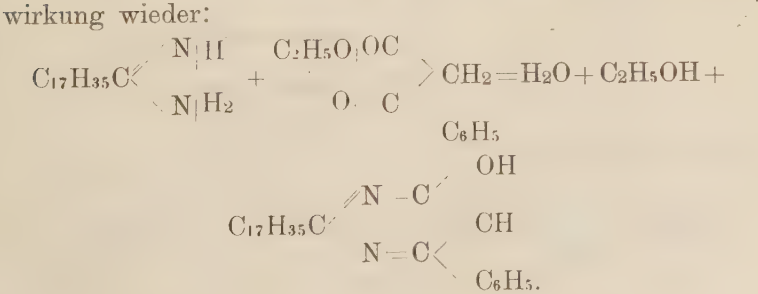
Analyse:

1) 0,0912 g Subst. gaben bei t 22° B 758 mm 5,4 ccm N = 0,00610 g N = 6,69 % N.
2) 0,1416 g Subst. gaben bei t 20° B 757 mm 8,9 ccm N = 0,0101415 g N 7,16 % N.

Formel: $C_{27}H_{42}N_2O$.

	Theorie:		Versuch:	
			I	II
C_{27}	= 324 =	79,03 %	—	—
H_{42}	= 42 =	10,24 %	—	—
N_2	= 28 =	6,83 %	6,69	7,16
O	16	3,90 %	—	—
	410 .	100,00 %.		

Die folgende Gleichung giebt die stattgehabte Wechselwirkung wieder:



Heptadecyldimethyloxypyrimidin.

Der Methylacetessigester giebt mit dem durch Natronlauge freigemachten Steramidin analoge Erscheinungen, wie sie bei den vorhergehenden Pyrimidinen besprochen wurden. Aus der Lösung schieden sich hier gleich kleine Krystalle ab, die wieder aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden, und aus demselben in feinen, schlanken Nadeln herauskamen und concentrisch angeordnet waren. Dieselben sind farblos und geruchlos und schmelzen bei 95°. Gegen Lösungsmittel verhält es sich wie die vorhergehenden Pyrimidine. Die Analyse bestätigte, dass das Heptadecyldimethyloxypyrimidin vorlag.

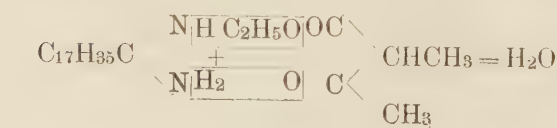
Analyse:

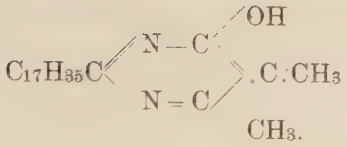
1) 0,189 g Subst. gaben 0,532 g CO_2 = 0,14509 g C = 76,71 % C und 0,2022 g H_2O = 0,02246 g H = 11,88 % H.
2) 0,1434 g Subst. gaben bei t = 17° B = 756 mm, 10 ccm N = 0,011544 g N = 8,05 % N.

Formel: $C_{23}H_{42}N_2O$.

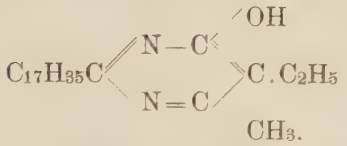
	Theorie:		Versuch: I.	II.
C_{23}	= 276 =	76,25 %	76,71	—
H_{42}	42	11,60 %	11,88	—
N_2	= 28 =	7,73 %	—	8,05
O	= 16 =	4,42 %	—	—
	362 .	100,00 %.		

Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:





Heptadecylmethyläthyloxypyrimidin.



Auf dieselbe Weise erhalten wie die vorhergehende Verbindung, nur statt des Methylacetessigesters wurde Aethylacetessigester angewendet. Es bildet lange, atlasglänzende, haarförmige Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, etwas schwerer in Aether und Pyridin, unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 92°.

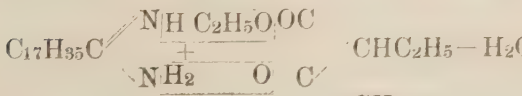
Analyse:

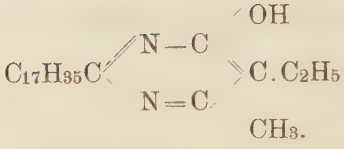
1) 0,1679 g Subst. gaben 0,4713 g CO_2 = 0,12853 g C = 76,55 % C und 0,1839 g H_2O = 0,02043 g H = 12,16 % H.
2) 0,1332 g Subst. gaben bei t = 20° B = 760 mm, 8,2 ccm N = 0,093816 g N = 7,04 % N.
3) 0,114 g Subst. gaben bei t = 20° B = 760 mm, 7,1 ccm N = 0,0812311 g N = 7,12 % N.

Formel: $C_{24}H_{44}N_2O$.

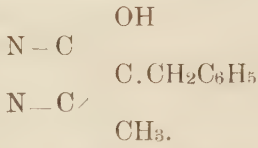
	Theorie:	Versuch: I	II	III
C_{24}	= 288 = 76,59 %	76,55	–	–
H_{44}	= 44 = 11,71 %	12,16	—	—
N_2	= 28 = 7,44 %	—	7,04	7,12
O	= 16 = 4,26 %	—	—	—
	376 . 100,00 %.			

Der Vorgang spiegelt sich in folgender Gleichung wieder:





Heptadecylmethylbenzyloxypyrimidin.



Aus Stearamidin und Benzylacetessigester in bekannter Weise dargestellt.

Analyse:

0,1560 g Subst. gaben bei $t = 20^0$ $B = 750$ mm, 9 ccm $N = 6{,}51\ \%$ N.

Formel: $C_{29}H_{46}N_2O$.

	Theorie:	Versuch: I
C_{29}	= 348 = 79,45 %	—
H_{46}	= 46 = 10,50 %	—
N_2	= 28 = 6,40 %	6,51
O	= 16 = 3,65 %	—
	438 . 100,00 %.	

Die Verbindung bildet weisse, sehr zarte Nadeln. Schmelzpunkt 94°. Gegen Lösungsmittel verhält es sich wie die vorigen.

Einwirkung von Phenylsenföl auf Stearamidin.

In der Erwartung, Stearimidophenylthioharnstoff zu erhalten, wurde freies Stearamidin in alkoholischer Lösung mit einer molekularen Menge Phenylsenföl versetzt. Aber trotz wiederholter Versuche gelang es nicht, den Thioharnstoff zu erhalten. Zum Theil fiel das Amidin unverändert aus, zum Theil wurde ein schwefelhaltiges Product erhalten, welches aber bei der Analyse stets wechselnde Zahlen gab. Es wurde daher von weiteren Versuchen abgesehen.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Stearamidin.

Freies Stearamidin wurde in Chloroform gelöst, der Lösung etwas weniger als die berechnete Menge Phenylisocyanat unter beständigem Schütteln tropfenweise zugefügt, und die klare Lösung bei Seite gestellt. Nach zwei Tagen war der Geruch nach Phenylisocyanat verschwunden. Da die Reaction nunmehr als beendet angenommen werden konnte, so wurde das Chloroform verdunstet, und der Rückstand aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Die so erhaltenen farblosen körnigen Kryställchen hatten einen glatten Schmelzpunkt und wurden analysirt.

Die Analyse ergab jedoch, dass nicht das gesuchte Diureïd vorlag, sondern vielmehr das aus diesem entstehende Zersetzungsproduct, der Stearylphenylharnstoff. Das Diureïd hatte sich jedenfalls schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol in Stearylphenylharnstoff und Phenylharnstoff zersetzt, wie aus folgender Gleichung hervorgeht:

$$C_{17}H_{35}C\begin{cases}N.CO.NH.C_6H_5\\NH.CO.NH.C_6H_5\end{cases} + H_2O = CO\begin{cases}NHC_6H_5\\NH_2\end{cases} +$$

$$C_{17}H_{35}C\begin{cases}O\\NH.CO.NH.C_6H_5.\end{cases}$$

Wie bereits vorher erwähnt worden ist, zersetzen sich alle bisher dargestellten Diureïde „leicht“ in das Harnstoffderivat der betreffenden Säure nach der allgemeinen Gleichung:

$$R.C\begin{cases}N.CO.NH.C_6H_5\\NH.CO.NH.C_6H_5\end{cases} + H_2O = NH_2.CO.NH.C_6H_5 +$$

$$R.C\begin{cases}O\\NH.CO.NHC_6H_5.\end{cases}$$

Jedoch haben die bisher dargestellten Diureïde aus Alkohol ohne Zersetzung umkrystallisirt werden können, ihre Zersetzung erfolgte erst durch Erwärmen mit Essigsäure.

Analyse:

1) 0,2505 g Subst. gaben 0,680 g CO_2 0,18545 g C
74,03% C und 0,2486 g H_2O 0,02751 g H 10,98% H.

2) 0,186 g Subst. gaben 0,5066 g CO_2 = 0,1380 g C = 74,19 % C und 0,1870 g H_2O = 0,02077 g H = 11,16 % H.
3) 0,2024 g Subst. gaben 0,5532 g CO_2 = 0,1509 g C = 74,50 % C und 0,2040 g H_2O = 0,02246 g H = 11,09 % H.
4) 0,1444 g Subst. gaben bei t = 23 ° B = 762 mm 9,5 ccm N = 0,010736 g N = 7,44 % N.
5) 0,208 g Subst. gaben bei t = 23 ° B = 757 mm 14 ccm N = 7,50 % N.

Formel: $C_{25}H_{42}O_2N_2$.

	Theorie:	Versuch:				
		I	II	III	IV	V
C_{25} = 300	= 74,63 %	74,03	74,19	74,50	—	—
H_{42} = 42	= 10,45 %	10,98	11,16	11,09	—	—
N_2 = 28	= 6,96 %	—	—	—	7,44	7,50
O_2 = 32	= 7,96 %	—	—	—	—	—
402	. 100,00 %.					

Der Stearylphenylharnstoff stellt körnige Kryställchen dar, die bei 92 ° schmelzen, in Alkohol und Chloroform löslich sind, nicht dagegen Wasser.

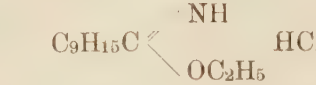
Campholennitril.

$C_9H_{15}CN$.

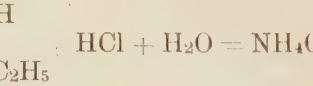
Das Campholennitril ist nach der von Auwers[1]) angegebenen Methode bereitet worden. Campher wurde in alkoholischer, stark alkalischer Lösung mit der berechneten Menge Hydroxylamin auf dem Wasserbade erwärmt, bis der ganze Campher in Campheroxim umgewandelt war. Aus der erhaltenen Lösung fiel nach dem Neutralisiren und Verdünnen mit Wasser das gebildete Oxim aus. Letzteres wurde nach dem Trocknen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade am Rückflusskühler so lange erwärmt, bis die Salzsäureentwickelung nachgelassen hatte, und ein flüssiges Gemisch entstanden war, welches nach dem Verdünnen mit Wasser mittelst Aether extrahirt wurde. Die ätherische Lösung wurde dann zwecks Reinigung mit Kalilauge gut durchgeschüttelt, dann abgehoben, und der Aether verdunstet. Das erhaltene Campholennitril über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt bildet eine farblose bei 219° siedende Flüssigkeit.

[1]) Ber. XXII p. 605.

Salzsaurer Campholenimidoäthyläther.



In ein Gemisch gleichmolekularer Mengen Campholennitril und entwässertem Aethylalkohol wurde getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet, bis etwas mehr als die berechnete Menge absorbirt war. Es entstand hierbei eine ziemlich starke Wärmeentwickelung, und musste die Vorlage daher mit Eis gekühlt werden. Die Mischung, die während des Einleitens dickflüssiger geworden war, wurde noch einige Stunden gekühlt, und dann in gut verschlossener Flasche mehrere Tage bei Seite gestellt. Während dieser Zeit nahm das Gemisch eine immer dickflüssigere Consistenz an, bis es nach 6—7 Tagen in einen dicken Syrup übergegangen war. Gleichzeitig hatte sich ein geringer weisser Bodensatz gebildet, der aus Salmiak bestand, hervorgerufen durch eine nicht zu vermeidende Spur Feuchtigkeit. Der salzsaure Imidoäther zersetzt sich nämlich mit Wasser, und namentlich in der Wärme, sehr leicht in Chlorammonium und Campholensäureäther:



Da die syrupförmige Mischung auch nach 14 Tagen noch keine Neigung zum Krystallisiren zeigte, so wurde sie in eine Schale ausgegossen und über Schwefelsäure und Aetznatron aufbewahrt. Aber auch nun fand keine Krystallbildung statt, sondern es blieb nach dem Abrauchen der überschüssigen Salzsäure eine dickliche Masse zurück, die stark mit unverändertem Nitril durchtränkt war. Versuche, den salzsauren Imidoäther in analysenreinem Zustand zu erhalten, gelangen wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nur unvollkommen, so dass die damit angestellten Chlorbestimmungen und Analysen nur annähernde Resultate lieferten.

Die Bildung des Imidoäthers erfolgt nach der allgemeinen Reaction:

$$C_9H_{15}CN + C_2H_5OH + HCl = C_9H_{15}C\begin{matrix}NH\\OC_2H_5\end{matrix}HCl.$$

Auf dieselbe Weise wurde auch der salzsaure Campholenimidoisobutyläther:

$$C_9H_{15}C\begin{matrix}NH\\OC_4H_9HCl\end{matrix}$$

und der salzsaure Campholenimidomethyläther:

$$C_9H_{15}C\begin{matrix}NH\\OCH_3HCl\end{matrix}$$

dargestellt, indem statt des Aethylalkohols wasserfreier Isobutyl- und Methylalkohol zur Verwendung gelangten. Dieselben zeigen in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Aethyläther, zwar wurde der Methyläther fest, doch war die erstarrte Masse ebenfalls stark mit Nitril durchsetzt, so dass auch hier bei der Analyse keine stimmenden Zahlen erhalten wurden.

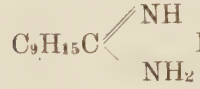
Versuch zur Darstellung des freien Campholenimidoäthyläthers.

$$C_9H_{15}C\begin{matrix}NH\\OC_2H_5.\end{matrix}$$

Um obige Verbindung zu erhalten, wurde salzsaurer Imidoäthyläther in eine concentrirte Kaliumcarbonatlösung eingetragen und gut durchgeschüttelt. Die überstehende Schicht wurde dann mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet, und der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt.

Es wurde jedoch nicht der freie Imidoäther erhalten, sondern die zurückbleibende, bald erstarrende gelbe Masse wurde als Campholenamid erkannt. Es musste von weiteren Versuchen daher abgesehen werden.

Salzsaures Campholenamidin.



Zersetzt man den salzsauren Campholenimidoäthyläther mit überschüssigem absolut alkoholischem Ammoniak, so erhält man das salzsaure Campholenamidin. Am zweckmässigsten stellt man die Verbindung her, indem man salzsauren Imidoäther erst mit etwas absolutem Alkohol verdünnt, und dann unter sorgfältiger Vermeidung von Erwärmung alkoholisches Ammoniak im Ueberschuss zusetzt. Die Mischung lässt man 8 Tage unter zeitweiligem Umschütteln stehen, filtrirt dann den Salmiak ab, befreit das Filtrat durch Destillation aus dem Wasserbade von dem grössten Theil des Alkohols und lässt im Vacuum über Schwefelsäure auskrystallisiren.

Die so erhaltene Krystallmasse war noch stark mit einer öligen Flüssigkeit durchsetzt, die sich durch absoluten Aether entfernen liess, und als unverändertes Nitril erkannt wurde. Die mit Aether gewaschenen Krystalle wurden aus Wasser umkrystallisirt und ergaben in der Analyse folgende Resultate:

1) 0,2122 g Subst. gaben 0,463 g CO_2 = 0,12627 g C. = 59,50 % C und 0,1834 g H_2O = 0,020377 g H = 9,60 % H.
2) 0,1877 g Subst. gaben bei t = 21 ° B = 759 mm 23 ccm N = 0,0261487 g N = 13,93 % N.
3) 0,1766 g Subst. verbrauchten 8,7 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung = 0,030885 Cl = 17,48 % Cl.

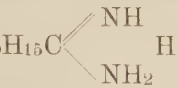
Formel: $C_{10}H_{19}N_2Cl$.

Theorie:		Versuch:		
		I	II	III
C_{10} = 120 =	59,27 %	59,50	—	—
H_{19} = 19 =	9,38 %	9,60	—	—
N_2 = 28 =	13,82 %	—	13,93	—
Cl = 35,5 =	17,53 %	—	—	17,48
202,5	100,00 %.			

Das salzsaure Campholenamidin bildet schön ausgebildete flächenreiche Krystalle, die rhombische Prismen mit basischen Endflächen darstellen und beim Auskrystallisiren rosettenförmig angeordnet sind.

Das Salz besitzt bitteren Geschmack, ist geruchlos, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und Chloroform. Es zeigt auch die beim Campher beobachtete Erscheinung des Rotirens auf Wasser. Schmelzpunkt 210 °.

Platindoppelsalz des Campholenamidins.



Aus einer concentrirten wässerigen Lösung von salzsaurem Campholenamidin fällt auf Zusatz von Platinchloridlösung die Doppelverbindung von oben angegebener Zusammensetzung in gelben Nadeln aus. Bei Bestimmung des Schmelzpunktes zeigte sich, dass der Körper ohne zu schmelzen bei 230° verkohlt.

Eine Platinbestimmung bestätigte die Richtigkeit der obigen Zusammensetzung: 0.2025 g Subst. hinterliessen beim Glühen 0,0533 g Pt = 26,32 % Pt.

Formel: $C_{20}H_{38}N_4Cl_6Pt$.

Theorie:	Versuch:
Pt = 26,22.	Pt = 26,32.

Versuche zur Darstellung des freien Campholenamidins.

Salzsaures Campholenamidin wurde in concentrirter wässeriger Lösung mit überschüssiger Kaliumcarbonatlösung versetzt. Die Flüssigkeit trübte sich ein wenig, und als sich am anderen Tage noch nichts abgeschieden hatte, wurde die Lösung etwas eingedampft. Nun schieden sich schon beim Erkalten aus der Lösung schöne glänzende Blättchen ab, die bei 130° schmolzen. Die Analyse ergab jedoch, dass nicht das freie Amidin vorlag, sondern dass sich das Amid gebildet hatte; eine Erscheinung, die oft bei der Darstellung freier Amidine beobachtet wurde. Es wurden die Versuchsbedingungen nun dahin abgeändert, dass eine gesättigte

Lösung von salzsaurem Amidin in starke Kalilauge eingetragen wurde, das sich dabei abscheidende Oel sofort mit Aether aufgenommen und letzterer im Vacuum verdunstet wurde; aber auch hier wurde nur das Amid erhalten, so dass von weiteren Versuchen abgesehen werden musste.

Das erhaltene Amid ist identisch mit dem von Nägeli[1]) durch Kochen von Nitril mit alkoholischem Kali gewonnenen Isocampheroxim, während Goldschmidt und Zürer[2]) dasselbe aus campholensaurem Ammoniak, $C_{10}H_{15}O_2NH_4$, durch Erhitzen auf 250° darstellten. Nur geben die genannten Forscher den Schmelzpunkt zu 125° an, während das von mir erhaltene Amid bei 130° schmilzt. Es stellt glänzende Blättchen vor, ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich. Von concentrirten Säuren wird es gelöst und aus dieser Lösung durch Alkalien wieder gefällt.

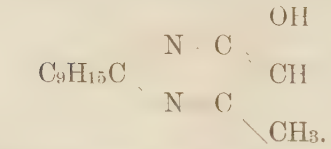
Analyse:

1) 0,1854 g Subst. gaben 0,4872 g CO_2 0,13287 g C und 0,1738 g H_2O 0,01931 g H = 71,66 % C und 10,41 % H.
2) 0,1570 g Subst. gaben bei t = 22° B = 758 mm, 12 ccm N = 8,63 % N.

Formel: $C_{10}H_{17}N.O.$

	Theorie:	Versuch: I	Versuch: II
C_{10}	= 120 = 71,85 %	71,66	—
H_{17}	= 17 = 10,18 %	10,41	—
N	= 14 = 8,38 %	—	8,63
O	= 16 = 9,59 %	—	—
	167 . 100,00 %.		

Camphrylmethyloxypyrimidin.



Beim Vermischen einer concentrirten wässerigen Lösung von salzsaurem Campholenamidin mit einer äquivalenten

[1]) Ber. XVII, p. 806.
[2]) Ber. XVII, p. 2071.

Menge Kaliumcarbonatlösung und Acetessigester blieb die Flüssigkeit anfangs klar, nach Verlauf einer halben Stunde jedoch schieden sich dicke, ölige Tropfen aus der Lösung ab, die nach einigen Tagen verharzten und erstarrten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des verharzten Körpers aus Alkohol wurden schöne Krystalle erhalten, die einen glatten Schmelzpunkt zeigten. Die Resultate der Analyse stimmten mit den Zahlen der Theorie befriedigend überein; der gebildete Körper war das Camphrylmethyloxypyrimidin.

Analyse:

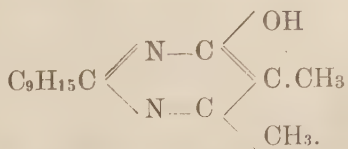
1) 0,2399 g Subst. gaben 0,6345 g CO_2 = 0,173045 g C = 73,13 % C und 0,190 g H_2O = 0,02111 g H = 8,80 % H.
2) 0,2184 g Subst. gaben bei t = 19° B = 765 mm 22,9 ccm N = 0,0265044 g N = 12,13 % N.

Formel: $C_{14}H_{20}N_2O$.

	Theorie:	Versuch: I	Versuch: II
C_{14}	= 168 = 72,41 %	72,13	—
H_{20}	= 20 = 8,62 %	8,80	—
N_2	= 28 = 12,07 %	—	12,13
O	= 16 = 6,90 %	—	—
	232 : 100,00 %.		

Das Camphrylmethyloxypyrimidin stellt regelmässige octaederförmige Krystalle dar, die sehr stark ausgeprägte basische Endflächen haben. Ist in Lösungsmittel wie Alkohol, Chloroform und Benzol leicht löslich, schwerer in Aether, unlöslich in Wasser. Dagegen löst es sich, dem Character der Oxypyrimidine entsprechend, sowohl in conc. Salzsäure als in Natronlauge.

Camphryldimethyloxypyrimidin.



Mit derselben Leichtigkeit wie Acetessigester wirken substituirte Derivate desselben auf Campholenamidin ein;

so wurde aus Campholenamidin und Methylacetessigester in verdünnter alkoholischer Lösung das Camphryldimethyloxypyrimidin erhalten. Dasselbe fiel nicht erst ölig aus, wie die Methylverbindung, sondern krystallisirte nach mehreren Tagen direct aus der Lösung aus und wurde ebenfalls durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol analysenrein erhalten.

Analyse:

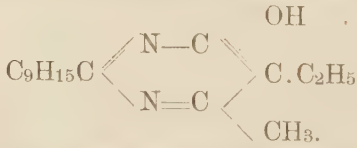
1) 0,1785 g Subst. gaben 0,4785 g CO_2 = 0,1305 g C = 73,19 % C und 0,1482 g H_2O = 0,016466 g H = 9,22 % H.
2) 0,1152 g Subst. gaben bei t = 22 ° B = 755 mm 12 ccm N = 0,0135024 g N = 11,72 % N.

Formel: $C_{15}H_{22}N_2O$.

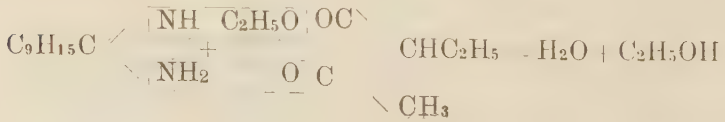
	Theorie:	Versuch: I	Versuch: II
C_{15}	= 180 = 73,17 %	73,19	—
H_{22}	= 22 = 8,95 %	9,22	—
N_2	= 28 = 11,38 %	—	11,72
O	= 16 = 6,50 %	—	—
	246 . 100,00 %.		

Das Campholendimethyloxypyrimidin stellt schlanke monokline Säulen dar, die bei 133 ° schmelzen und in Alkohol, Aether, Chloroform, ebenso in Salzsäure und Natronlauge löslich sind, dagegen nicht in Wasser.

Camphrylmethyläthyloxypyrimidin.



Obige Verbindung wurde auf analoge Weise aus Aethylacetessigester und Campholenamidin dargestellt:



Analyse:

1) 0,1691 g Subst. gaben 0,458 g CO_2 = 0,1249 g C = 73,86 % C und 0,1467 g H_2O = 0,0163 g H = 9,63 % H.

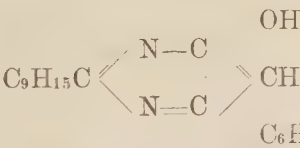
2) 0,2090 g Subst. gaben bei t = 21° B = 758 mm 20 ccm N = 0,022708 g N = 10,86 % N.

Formel: $C_{16}H_{24}N_2O$.

	Theorie:		Versuch:	
			I	II
C_{16}	= 192 =	73,85 %	73,86	—
H_{24}	= 24 =	9,24 %	9,63	—
N_2	= 28 =	10,76 %	—	10,86
O	= 16 =	6,15 %	—	—
	260 .	100,00 %.		

Das Camphrylmethyläthyloxypyrimidin stellt schlanke monokline Nadeln dar, die bei 107° schmelzen, und verhält sich gegen Lösungsmittel wie die vorigen Oxypyrimidine.

Camphrylphenyloxypyrimidin.



In derselben Weise wie Acetessigester reagiren auch die Ester mit anderen Säureradicalen auf die Amidine. So wurde aus Benzoylessigester und Campholenamidin das Camphrylphenyloxypyrimidin erhalten. Es entstand in sehr verdünnter alkoholischer Lösung und schied sich anfangs ölig ab, doch wurden nach einigen Tagen die Oeltropfen fest und waren mit nadelförmigen Krystallen durchsetzt.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurden die anfangs stark gelb gefärbten Krystalle rein erhalten.

Die Analyse gab folgende Resultate:

Analyse:

1) 0,1725 g Subst. gaben 0,4889 g CO_2 = 0,13333 g C = 77,29 % C und 0,125 g H_2O = 0,013889 g H = 8,03 % H.

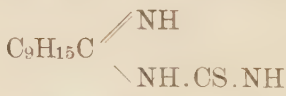
2) 0,1212 g Subst. gaben bei t = 21 ° B = 755 mm 10,4 ccm N = 0,01176032 g N = 9,70 % N.

Formel: $C_{19}H_{22}N_2O$.

Theorie:			Versuch:	
			I	II
C_{19}	= 228 =	77,55 %	77,29	—
H_{22}	= 22 =	7,49 %	8,03	—
N_2	= 28 =	9,52 %	—	9,70
O	= 16 =	5,44 %	—	—
	294 =	100,00 %.		

Das Camphrylphenyloxypyrimidin stellt sehr schlanke, zarte, monokline Nadel vor, die bei 140° schmelzen, und verhält sich gegen Lösungsmittel wie die vorhergehenden Verbindungen.

Campholenimidophenylthioharnstoff.



$C_9H_{15}C(=NH)NH.CS.NH.C_6H_5$.

Salzsaures Campholenamidin wurde in Wasser gelöst, mit der äquivalenten Menge Kaliumcarbonatlösung in Freiheit gesetzt, Phenylsenföl in molekularer Menge hinzugefügt und dann noch soviel Alkohol, dass eine klare Lösung entstand. Der Senfölgeruch in der Lösung nahm mehr und mehr ab, und nach Verlauf einer Stunde begannen sich kleine nadelige Krystalle aus der Flüssigkeit auszuscheiden, die sich bis zum nächsten Tage noch vermehrt hatten. Dieselben wurden abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Reaction verläuft hier sehr einfach, da nur eine Anlagerung des Senföles an das freie Amidin stattfindet, und lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_9H_{15}C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix} + C_6H_5NCS = C_9H_{15}C\begin{matrix}=NH\\NH.CS.NH.C_6H_5\end{matrix}$$

oder schematisch: $C\begin{matrix}=S\\NH.C_9H_{15}.CNH\\NH.C_6H_5.\end{matrix}$

Analyse:

1) 0,1874 g Subst. gaben 0,462 g CO_2 = 0,126 g C = 67,23 % C und 0,1345 g H_2O = 0,01494 g H = 7,97 % H.
2) 0,1452 g Subst. gaben bei t = 14 ° B = 765 mm 17,1 ccm N = 13,95 % N.

Formel: $C_{17}H_{23}N_3S$.

Theorie:			Versuch:	
			I	II
C_{17}	= 204 =	67,77 %	67,23	—
H_{23}	= 23 =	7,65 %	7,97	—
N_3	= 42 =	13,96 %	—	13,95
S	= 32 =	10,62 %	—	—
	301 .	100,00 %.		

Der Campholenimidophenylharnstoff stellt schwach gelbliche Blättchen vor, die in Wasser unlöslich sind, schwer in kaltem, leicht in warmem Alkohol und in Aether sich lösen. Aus der ätherischen Lösung wird der Harnstoff durch Wasser zunächst ölig abgeschieden, erstarrt jedoch bald wieder. Schmelzpunkt 119°.

Campholendiphenyldiureïd.

$$C_9H_{15}C\begin{matrix}NCO.NH.C_6H_5\\NH.CO.NH.C_6H_5.\end{matrix}$$

Zwecks Herstellung des Diureïds wurde salzsaures Campholenamidin in Wasser gelöst, mit der äquivalenten Menge Kaliumcarbonat freigemacht und unter Umschütteln eine berechnete Menge Phenylcyanat tropfenweise hinzugefügt. Es entstand hierbei ein zusammengeballter Nieder-

schlag, der abfiltrirt, getrocknet und aus Aceton umkrystallisirt wurde. Die durch Umkrystallisiren erhaltenen feinen nadelförmigen Krystalle schmolzen bei 235,5°, dem Schmelzpunkt des Diphenylharnstoffs, es war also anzunehmen, dass die Reaction nicht in der gewünschten Weise verlaufen war:

$$C_9H_{15}C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix} + 2CONC_6H_5 = C_9H_{15}C\begin{matrix}NCO.NH.C_6H_5\\NH.CO.NH.C_6H_5\end{matrix}$$

sondern dass sich lediglich Diphenylharnstoff gebildet hatte nach folgender Gleichung:

$$2CONC_6H_5 + H_2O = C{=}O\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix} + CO_2.$$

Eine mit dem Körper vorgenommene Stickstoffbestimmung bestätigte diese Vermuthung: 0,1668 g Subst. gaben bei $t = 20^0$ $B = 771$ mm, 18 ccm $N = 13{,}00\,\%$ N.

Theorie:	Versuch:
N = 13,20.	13,00 %.

Bei wiederholter Darstellung wurden die Versuchsbedingungen dahin abgeändert, dass der käsige Niederschlag, der noch ziemlich viel unverändertes Phenylcyanat einschloss, schnell abgesogen und mit einer concentrirten Lösung von freiem Campholenamidin verrieben wurde, bis der Geruch nach Phenylcyanat vollständig verschwunden war. Der so behandelte Niederschlag wurde alsdann schnell abgesogen und aus einer Mischung von Alkohol und Aceton umkrystallisirt. Aus dieser Lösung schieden sich verschiedene Krystalle ab, die dann durch wiederholte fractionirte Krystallisation getrennt wurden. Der schwerer lösliche Körper schmolz bei 176° und erwies sich bei der Analyse als das erwartete Diureïd, während der leichter lösliche bei 230° schmolz und sich als Diphenylharnstoff erwies. Die Bildung von Phenylharnstoff lässt sich durch starkes Schütteln und tropfenweises Zufügen des Phenylcyanats herabmindern, ganz zu vermeiden ist sie jedoch nicht.

Analyse:

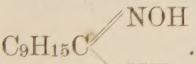
1) 0,1861 g Subst. gaben 0,4856 g CO_2 und 0,132 g H_2O = 0,132436 g C = 71,16 % C und 0,01366 g H = 7,34 % H.
2) 0,2264 g Subst. gaben bei t = 20° B = 762 mm, 27,2 ccm N = 13,78 % N.

Formel: $C_{24}H_{28}O_2N_4$.

	Theorie:	Versuch: I	Versuch: II
C_{24}	= 288 = 71,28 %	71,16	—
H_{28}	= 28 = 6,94 %	7,34	—
O_2	= 32 = 7,93 %	—	—
N_4	= 56 = 13,85 %	—	13,78
	404 . 100,00 %.		

Das Campholendiphenyldiureïd stellt farblose, krustenförmige Krystalle dar, die in Alkohol und Aceton löslich sind, nicht dagegen in Wasser. Schmelzpunkt 176°.

Salpetersaures Campholenamidoxim.



$C_9H_{15}C(NOH)NH_2 . HNO_3$.

Salzsaures Campholenamidin wurde in Wasser gelöst, mit der äquivalenten Menge Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt, und hierauf ein berechnetes Quantum Hydroxylamin, das vorher ebenfalls mit Kaliumcarbonat frei gemacht war, hinzugefügt. Aus dieser Lösung schied sich das Amidoxim in Form einer zähflüssigen Masse ab, die mit Aether ausgeschüttelt werden konnte. Die ätherische Lösung wurde über Chlorcalcium getrocknet, und der Aether verdunstet. Da das freie Amidoxim nicht krystallisiren wollte, so wurde es in das salpetersaure Salz verwandelt, und letzteres aus Wasser umkrystallisirt. Die Analyse gab mit der Theorie befriedigend übereinstimmende Zahlen:

1) 0,2425 g Subst. gaben 0,4370 g CO_2 = 0,11918 g C = 49,14 % C und 0,1744 g H_2O = 0,019377 g H = 7,98 % H.
2) 0,1894 g Subst. gaben bei t = 15° B = 750 mm, 28,1 ccm N = 17,14 % N.

Formel: $C_{10}H_{19}O_4N_3$.

	Theorie:		Versuch: I	II
C_{10}	= 120	= 48,98 %	49,14	—
H_{19}	= 19	= 7,75 %	7,98	—
O_4	= 64	= 26,13 %	—	—
N_3	= 42	= 17,14 %	—	17,14
	245	. 100,00 %.		

Das salpetersaure Campholenamidoxim bildet matte rhombische Octaëder, die bei 146° schmelzen. In Aether ist es unlöslich, dagegen in Alkohol, Aceton und Wasser löslich. Die wässerige Lösung ist sauer, während die Salze der Amidine neutral reagiren.

Vorstehende Untersuchungen sind im Laufe des Jahres 1891 im chemischen Laboratorium der Königl. thierärztlichen Hochschule zu Berlin ausgeführt worden.

Berlin, Februar 1892.

Friedrich Roewer.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Pinner, gestatte ich mir an dieser Stelle für die förderlichen Rathschläge, mit denen er mich bei dieser Arbeit unterstützte, sowie für das mir stets bezeigte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.